

**POLYGLYCERIN FATTY ACID ESTER COMPOSITION AND PRODUCTION
OF OIL-IN-WATER EMULSIFIED PRODUCT USING THE SAME**

Publication number: JP7173380 (A)

Also published as:

Publication date: 1995-07-11

 JP3344044 (B2)

Inventor(s): KASHIWA KEITA; YUKI AKIFUMI

Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- International: A23L1/035; A61K8/00; A61K8/37; B01F17/04; C07C69/67;
C08L71/02; A23L1/03; A61K8/30; B01F17/00; C07C69/00;
C08L71/00; (IPC1-7): A23L1/035; C08L71/02; A61K7/00;
B01F17/04; C07C69/67

- European:

Application number: JP19930319760 19931220

Priority number(s): JP19930319760 19931220

Abstract of JP 7173380 (A)

PURPOSE: To obtain a composition suitable for preparing an O/W emulsion by phase inversion emulsification, and to provide a method for phase inversion emulsification using this composition.

CONSTITUTION: This composition comprises a polyglycerin ≥ 4 in average polymerization degree and its ester with a 8-24C fatty acid. The esterification rate of the hydroxyl groups in the polyglycerin as a constituent of the ester is 15-50% and the content of the free polyglycerin in the composition is ≤ 20 wt.%.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173380

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 71/02	LQE			
A61K 7/00		C		
B01F 17/04				
C07C 69/67		9279-4H		
// A23L 1/035				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全6頁)

(21) 出願番号	特願平5-319760	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月20日	(72) 発明者	柏 啓太 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	結城 明文 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 ポリグリセリン脂肪酸エステル組成物及びこれを用いた水中油型乳化物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 転相乳化法によりO/Wエマルジョンを調製するのに好適なポリグリセリン脂肪酸エステル組成物及びこれを用いた転相乳化法を提供する。

【構成】 平均重合度4以上のポリグリセリン及びこれとC₁₂以上の脂肪酸とのエステルから成る組成物であつて、エステルを構成するポリグリセリンの水酸基のエステル化率が15～50%であり、且つ遊離のポリグリセリンの含有量が20重量%以下であるポリグリセリン脂肪酸エステル組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均重合度4以上のポリグリセリン及びこのポリグリセリンと炭素数8〜24の脂肪酸とのエステルから成る組成物であって、エステルを構成するポリグリセリンの総水酸基の平均エステル化率が15〜50%であり、かつ遊離のポリグリセリン含量が両者の合計に対し20重量%以下であることを特徴とするポリグリセリン脂肪酸エステル組成物。

【請求項2】 請求項1記載の組成物を分散溶解させた油相に、水相を添加することにより、連続相を油相から水相へ転相させることを特徴とする水中油型乳化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は一般に食品、医薬品、化粧品その他工業用途等の乳化剤として広く利用されているポリグリセリン脂肪酸エステル組成物及びこれを用いた乳化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリグリセリン脂肪酸エステルは、食品、医薬品、化粧品等に界面活性剤（乳化剤）として使用されている。ポリグリセリン脂肪酸エステルは、ポリグリセリンの重合度とそれに結合する脂肪酸からなるエステル化を制御することにより、界面活性剤の重要な性質であり、分子内の親水部と親油部との比率を表すHLBを変えることが出来るという特徴を有する。

【0003】 ポリグリセリン脂肪酸エステルの製造方法としては、まず、グリセリンをアルカリ触媒存在下、200℃以上の高温で重縮合後、脱塩、脱色等の精製を行うことによりポリグリセリンとし、次いでこれをアルカリ触媒存在下、種々の脂肪酸または脂肪酸エステルと常圧または減圧下で反応温度200〜240℃にてエステル化する方法が一般的である。

【0004】 ポリグリセリン脂肪酸エステル合成におけるHLBの制御は、反応に供する脂肪酸とポリグリセリンの仕込比率を制御することにより行なわれる。例えば高HLBのものを得ようとする場合は、一般に平均重合度6以上のポリグリセリンを用い、且つ反応仕込の脂肪酸の量をポリグリセリンに対し当摩尔以下に制御することにより行なわれる。しかしながら、この反応はエステル化反応なので、最終反応物は種々のエステル化度のものを含む平衡的な組成となる。従って親水性のポリグリセリン脂肪酸エステルを得ようとする場合、未反応のポリグリセリンが残存することが不可避である。

【0005】 ポリグリセリンはエーテル結合を分子内に含む多価アルコールの1種であり、界面活性剤としての機能をもたない。従って未反応のポリグリセリンを含む反応生成物は、単位重量当りの界面活性剤としての効果は低下する。またポリグリセリンは親水性が高く、コーファクタント、またはハイドロトロップ剤としての機

能を持っているので、これを含有するポリグリセリン脂肪酸エステルは、水溶性は良好であるが、油溶性に乏しい。従って、乳化剤として使用する場合は水相に添加しなければならぬという制約があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ポリグリセリン脂肪酸エステルは、一般的に未反応ポリグリセリンを含む反応生成物をそのまま使用に供するか、または着色成分や臭気成分を水蒸気蒸留等で除去する程度で使用に供されている。従って、従来のポリグリセリン脂肪酸エステルで高HLBと称されているものは、必ず多量の遊離のポリグリセリンを含む組成物であった。これら従来の高HLBのポリグリセリン脂肪酸エステル製品は、乳化剤を油性成分に分散可溶化して用いる転相乳化法にとって基本的な要件である油への均一な溶解分散性が乏しく、油に添加して攪拌混合するとゲル状の不溶物が発生するため、転相乳化法には適さないといわれていた。油への分散性を上げるためには、ポリグリセリン脂肪酸エステル合成反応時の脂肪酸の仕込み摩尔比を高くすれば良いが、このようにすると親水性の高いポリグリセリン脂肪酸エステルが得られないため、安定な水中油型乳化物が出来ない。本発明は親水性が高く、しかも油への分散性のあるポリグリセリン脂肪酸エステル組成物、及びこれを用いて転相乳化法により、安定な水中油型乳化物を得る方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、平均重合度4以上のポリグリセリン及びこのポリグリセリンと炭素数8〜24の脂肪酸とのエステルから成る組成物であって、エステルを構成するポリグリセリンの総水酸基の平均エステル化率が15〜50%であり、かつ遊離のポリグリセリン含量が両者の合計に対し20重量%以下であるポリグリセリン脂肪酸エステル組成物を油相に分散溶解させ、これに水相を添加して連続相を油相から水相へ転相させることにより、安定な水中油型乳化物を得ることができる。これによりポリグリセリン脂肪酸エステルを水相に溶解し、これに油相を添加してゆく従来の水中油型乳化法に比較して、より安定な水中油型乳化物を得ることが出来る。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明におけるポリグリセリン脂肪酸エステル組成物を構成するポリグリセリンとしては平均重合度4以上のものを用いる。特に食品用途については安全性、毒性等の確認がなされている平均重合度4〜12のもの好ましい。一方、ポリグリセリンと反応させる脂肪酸としては炭素数8〜24の直鎖または分岐状の飽和または不飽和脂肪酸が好適である。これら脂肪酸は目的に応じて1種類、または2種類以上の組合せで用いることが出来る。このような脂肪酸の例としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リシノール

酸、イソステアリン酸、2-エチルヘキサン酸等が挙げられる。

【0009】ポリグリセリン脂肪酸エステルエステルの程度は、ポリグリセリン1分子当りの平均総酸基数に対する平均エステル結合数の百分率（平均エステル化率）で表される。ここでいう平均総酸基数はポリグリセリンの水酸基価から求められる平均重合度がnの場合、 $(n+2)$ で表される。

【0010】本発明におけるポリグリセリン脂肪酸エステルの平均エステル化率は15～50%、好ましくは15～30%である。平均エステル化率が15%以下では、ポリグリセリン脂肪酸エステルのHLBが高すぎるため、油溶性が低下し、油相への良好な分散溶解性が得られない。逆に50%を越えると、油溶性は向上するが、HLBが低下するため、安定な水中油型乳化物が得られない。

【0011】また本発明におけるポリグリセリン脂肪酸エステル組成物に含まれる遊離のポリグリセリン含量はポリグリセリン脂肪酸エステルと遊離のポリグリセリンとの合計に対し20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。遊離ポリグリセリン量が20重量%を越えると、油相に添加したときにゲル状沈澱が生成し、油相への均一な分散溶解状態が得られず、転相乳化が出来ない。

【0012】本発明に係るポリグリセリン脂肪酸エステル組成物は、ポリグリセリンに脂肪酸又は脂肪酸エステルを反応させ、次いで反応生成物から未反応のポリグリセリンを除去することにより製造することができる。通常はグリセリンをアルカリ触媒存在下、200℃以上の高温で重縮合した後、脱塩、脱色等の精製を行うことによりポリグリセリンとする。次いで、これにアルカリ触媒存在下、種々の脂肪酸または脂肪酸エステルもしくは油脂を温度200～240℃程度でエステル化またはエステル交換反応させる。この場合、ポリグリセリンに対する脂肪酸の反応仕込モル比は通常、5以下であればよいが、ポリグリセリンの平均重合度が6以下の場合、脂肪酸の仕込モル比を低くするのが好ましい。仕込モル比が5を越えると、生成するポリグリセリン脂肪酸エステルの平均置換率が50モル%を越え易く、高HLBのものが得難い。また反応生成物中には触媒、原料脂肪酸に由来する少量の脂肪酸塩等の不純物が存在するが、ポリグリセリンとポリグリセリン脂肪酸エステルが本発明の組成を満たしていれば、特に精製することなく本発明の目的に使用できる。

【0013】一般に上記の反応で得られる反応生成物は、HLBが高いほど未反応ポリグリセリン含量が多い。従って遊離のポリグリセリン含量を20重量%以下にするためには、反応生成物から液液抽出、吸着分離等によりポリグリセリンを除去する。なお、必要ならばポリグリセリンを別途添加することもある。液液抽出は、

イソブチルアルコール、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどの非水溶性有機溶剤と水を用いて行なわれる。ポリグリセリン脂肪酸エステルは有機溶媒相に選択的に分配され、ポリグリセリンは水相に選択的に分配されるので、有機溶媒相から未反応ポリグリセリン含量の低減したポリグリセリン脂肪酸エステルを回収することが出来る。但し、抽出段数は1段では不十分なことが多く、通常は多段抽出を行なう。

【0014】吸着分離は、含水有機溶剤に溶解したエステル化反応物を吸着剤に接触させてポリグリセリン脂肪酸エステルを選択的に吸着させて、未反応ポリグリセリンから分離した後、吸着しているポリグリセリン脂肪酸エステルを吸着剤から溶剤で溶離させ、回収する方法である。吸着剤としては、オクタデシル化シリカゲル

(ODS)を代表とするアルキルシリル化シリカゲルの様な無機吸着剤、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリメタクリル酸エステルなどの合成吸着剤が用いられる。また有機溶剤としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルエチルケトン、アセトニトリルなど水と任意の割合で混合するものが用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることも出来る。但し、得られたポリグリセリン脂肪酸エステル組成物を食品用途に使用する場合は、安全性の面で、メタノール、エタノール等の低級アルコールを用いるのが好ましい。また、この方法では遊離のポリグリセリンが非常に少ないポリグリセリン脂肪酸エステルが得られることが多いので、所望によりポリグリセリンを添加して組成を所定の範囲に調整する。

【0015】このような抽出又は吸着分離により未反応ポリグリセリン含量を20重量%以下にしたポリグリセリン脂肪酸エステル組成物は、親水性であり、かつ油に容易に分散溶解する特徴を有する。水中油型乳化物の調製に際し、乳化剤を油相に添加することは、乳化の安定や乳化剤の使用量削減にとって有効である。本発明に係るポリグリセリン脂肪酸エステル組成物を用いると、予め油中水型乳化状態とし、その後水相を更に添加することにより水中油型乳化物を得る、いわゆる転相乳化方法が可能である。この方法によれば、微細な液滴が形成され、安定な乳化状態が得られる。また遊離のポリグリセリン含量が少ないため、融点が室温以上の脂肪酸を用いるとべたつきのない性状の製品となり、操作性に優れる。

【0016】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例によって限定されるものではない。遊離のポリグリセリンの定量は、下記条件での高速液体クロマトグラフィーにより行なった。

【0017】

【表1】

《高速液体クロマトグラフィー分析条件》

装置 島津 LC-10ADシステム
 カラム 逆相カラム YMC-AM (6.0mmφ
 ×150mm)
 GPCカラム Asahipak GS310H (6.
 0mmφ×300mm) 2本
 カラム温度 40℃
 移動相 メタノール/水=30/70
 検出器 示差屈折計 (島津 RID-6A)
 サンプル THF/メタノール=6/4溶液に溶解。
 注入量=50μl

【0018】逆相系充填剤カラムとゲルパーミエーショ
 ン (GPC) カラムを直列に接続し、逆相系充填剤カラ

10

ムにサンプルを注入する。ポリグリセリン脂肪酸エステ
 ルは選択的に逆相系カラムに吸着されるが、ポリグリセ
 リンは吸着されずに溶出してくる。溶出してきたポリグ
 リセリンと低分子不純物をGPCカラムに導入して分離
 する。定量は検出器に示差屈折計を用い、予め作成した
 ポリグリセリンの絶対検量線により行う。これによりエ
 ステル化反応生成物中の未反応ポリグリセリン含量を容
 易に定量することができる。

【0019】平均エステル化率；ポリグリセリン脂肪酸
 エステルの平均エステル化率は、ポリグリセリンの平均
 重合度を n とすれば、その1分子当りの平均総水酸基数
 は $(n+2)$ となるので、これに対するエステル結合数
 の百分率として以下の式で定義される。

【0020】

【数1】

構成脂肪酸のモル数

平均エステル化率= $\frac{\text{構成ポリグリセリンの総水酸基モル数}}{\text{構成脂肪酸のモル数}} \times 100$

構成ポリグリセリンの総水酸基モル数
 (FA/M_{FA})

= $\frac{(\text{POG}_1/M_{POG_1}) \times (n+2)}{\text{構成脂肪酸のモル数}} \times 100$

FA : 試料をケン化、回収した脂肪酸量 (g)
 M_{FA} : 脂肪酸の分子量
 POG_1 : 試料をケン化、回収したポリグリセリン量
 (g)
 M_{POG_1} : ポリグリセリンの分子量 ($M_{POG_1} = 74n$
 $+18$)
 n : ポリグリセリンの平均重合度

【0021】ポリグリセリン脂肪酸エステルのエステル
 化率は、上の式に基づき、ポリグリセリン脂肪酸エス
 テル組成物をケン化して得られる脂肪酸及びポリグリセ
 リン 《グリフィン式》

ンの量から求められる。試料が未反応ポリグリセリンを
 含む場合は予め、試料中の未反応ポリグリセリン含量を
 定量し、この分を差し引く必要がある。

【0022】HLB；HLBはグリフィン式により算出
 した。なお下記で親水部分とは、ポリグリセリン脂肪
 酸エステル分子全体から脂肪酸の炭化水素鎖を除いた部
 分をいう。

【0023】

【数2】

親水部分の分子量

HLB=20×

ポリグリセリン脂肪酸エステル全体の分子量

【0024】実施例1

ポリグリセリン (平均重合度11) 825g (1モ
 ル)、ステアリン酸275.6g (1モル)、及び水酸
 化ナトリウム0.03gを反応容器に仕込み、窒素気流
 下、220℃で3時間反応させ、淡黄色半固体を約10
 83g得た。得られた製品の未反応ポリグリセリン含量
 を前述の高速液体クロマトにより定量したところ、4
 2.5重量%であった。この反応生成物から下記条件に
 て未反応ポリグリセリンを分離除去し、淡黄色固体62
 0gを得た。

【0025】《分離条件》合成吸着剤ダイイオン登録
 商標HP-2MG (三菱化成 (株) 社製品) 1リットル
 を湿式法で充填したガラスカラムに、30容量%エタ
 ノール水溶液50mlに反応生成物25gを溶解した溶液
 を供給する。次いで同溶媒をSV2で送液し、反応生成

物中の未反応ポリグリセリンを溶出させる。更に100
 %エタノールを送液し、吸着したポリグリセリン脂肪
 酸エステルを溶離させてエタノール溶液として回収する。
 この溶液を減圧下で濃縮してポリグリセリン脂肪酸エ
 ステルを取得する。得られたポリグリセリン脂肪酸エス
 テルの分析値は以下の通りであった。

【0026】

【表2】

《分析値》

未反応ポリグリセリン= 0.2%

以下

平均エステル化率 = 21.1%

計算HLB = 11.9

【0027】このポリグリセリン脂肪酸エステルに反応
 に供したのと同じポリグリセリンを混合し、表-1に示
 すポリグリセリン含有量のポリグリセリン脂肪酸エス

50

7
ル組成物を調製した。この組成物をナタネ油に対し3%添加してナタネ油への溶解性を調べた。結果を表-1に示す。

[0028]

[表3]

表-1 ナタネ油への溶解性 (試料濃度: 対油3%、温度: 70℃)

組織物中のポリグリセリン含有量 (重量%)	溶 状
0	均一に溶解
5	均一に溶解
10	ほぼ溶解
20	若干曇りあり
30	曇っている
40	沈殿

【0029】得られたポリグリセリン脂肪酸エステルは、親水性 (計算HLB=11.9) であるにも関わらず油に溶解分散可能であるが、未反応ポリグリセリン含量が20%を越えるとナタネ油への溶解性が低下し、油に対し均一な溶解分散が得られなくなることが分かった。

【0030】実施例2

実施例1で得たポリグリセリン脂肪酸エステルを油相に

ポリグリセリン脂肪酸エステル
食塩
酢酸
水
ナタネ油

1.0 g
5.0 g
0.2 g
75.0 g
18.8 g

【0032】転相乳化法: ポリグリセリン脂肪酸エステルをナタネ油に70℃で分散溶解させた後、3000rpmで撹拌しながら70℃の水10gをゆっくりと添加した。次いで食塩及び酢酸を含む残りの水相を添加し、計10分間撹拌した。得られた乳化物は速やかに室温まで冷却し、30℃での保存試験に供した。

【0033】通常乳化法: ポリグリセリン脂肪酸エステル、食塩、酢酸を70℃にて水に分散溶解させた後、3000rpmで撹拌しながら70℃のナタネ油をゆっくりと添加し、計10分間撹拌した。得られた乳化物は速やかに室温まで冷却し、30℃での保存試験に供した。

表-2.

乳 化 法 \	離 水 率 %		
	1時間経過	3時間経過	5時間経過
転 相 法	5.6	12.0	17.3
通 常 法	44.0	56.0	58.6

【0036】通常法による乳化物は短時間で大量の水相分離がみられるが、転相法によるものは水相分離の程度

溶解させたものに水相を添加して、転相乳化法により水中油型乳化物を得た。比較のため、ポリグリセリン脂肪酸エステルを水相に溶解させたものに油相を添加する通常の方法により、同じ組成の水中油型乳化物を調製した。双方の水中油化乳化物の乳化安定性について比較を行った。

【0031】乳化の配合の処方は以下の通りとした。

[表4]

乳化物の安定性は、下記の式で定義される離水率で評価した。結果を表-2に示す。離水率は小さいほど乳化が安定なことを表す。

【0034】

[数3]

$$\text{離水率}\% = \frac{\text{離水した水量}}{\text{使用した水量}} \times 100$$

【0035】

[表5]

が少ない。

【0037】

【発明の効果】本発明に係るポリグリセリン脂肪酸エステル組成物は、従来の高HLBのポリグリセリン脂肪酸エステルとは異なり、べたつきが著しく改善される。ま

た転相乳化法で水中油型エマルジョンを製造する場合、ポリグリセリン脂肪酸エステルの油性成分への溶解分散性が改善され、良好な乳化が可能となる。